

PCT/JP2004/007827

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

07.06.2004

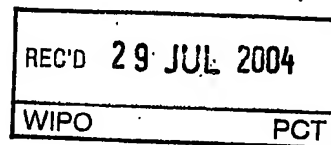
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月12日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-168042  
[ST. 10/C]: [JP2003-168042]

出 願 人  
Applicant(s): 理研計器株式会社

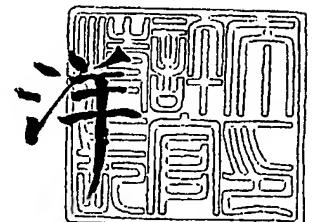


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3061070

【書類名】 特許願

【整理番号】 RK-248

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G01N 27/12  
H01M 2/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号 理研計器株式会社  
内

【氏名】 大谷 晴一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号 理研計器株式会社  
内

【氏名】 古里 守

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号 理研計器株式会社  
内

【氏名】 芝崎 克一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号 理研計器株式会社  
内

【氏名】 安田 昌英

【特許出願人】

【識別番号】 000250421

【氏名又は名称】 理研計器株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087974

【弁理士】

【氏名又は名称】 木村 勝彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 199739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接触燃焼式ガスセンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジュール発熱を発生するヒータに、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部を固着したガス検知素子をケースに収容した接触燃焼式ガスセンサにおいて、

前記感応部が前記酸化触媒を 3 0 w t % 以上含有している接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 2】 前記感応部が、前記酸化触媒粉末と前記絶縁粉末とを溶液で混練したものを固着させて形成されている請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 3】 前記感応部が、前記絶縁粉末の泥状体を固着させて固形物を形成し、前記絶縁粉末の固形物に前記酸化触媒粉末の泥状体を固着させて形成されている請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 4】 前記酸化触媒が、表面側が高い濃度となるように形成されている請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 5】 前記酸化触媒が、P t、P d、P t O、P d O から選ばれた 1 種、または複数種により構成されている請求項 1 または、請求項 1、または請求項 2 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 6】 シリコン蒸気により感度低下を収束させるエージング処理が施されている請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 7】 前記エージング処理が、ガス検知素子を構成するヒータに通電して発熱させることにより行われている請求項 6 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 8】 前記シリコン蒸気の濃度が、測定に使用される環境でのシリコンの濃度より高く設定されている請求項 6 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 9】 前記エージング処理が、前記ガス検知素子の動作温度よりも

高い温度に設定されている請求項 6、または請求項 7 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項 10】 高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されてシリコン蒸気と水素を含む環境中の水素を検出する請求項 1 に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感度劣化物質に被毒しやすい環境に設置される接触燃焼式ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば固体高分子膜型燃料電池は、固体高分子電解質膜をアノードとカソードとで両側から挟み込んで形成されたセルを複数積層して構成されたスタックを備えており、アノードに燃料として水素が供給され、カソードに酸化剤として空気が供給されて、アノードで触媒反応により発生した水素イオンが、固体高分子電解質膜を通過してカソードまで移動して、カソードで酸素と電気化学反応を起こして発電するようになっている。

また、このような固体高分子膜型燃料電池等の燃料電池においては、カソードから排出される未反応の空気(オフガスという)は系外に排出するのが一般的であるが、その場合には、オフガス中に水素ガスが存在しないことを確認する必要がある。

【0003】

そこで、従来から、特許文献 1 や特許文献 2 に見られるように、燃料電池のカソード側の排出系に水素検出器を設置し、この水素検出器によってオフガス中に水素ガスが存在していないことを確認するシステムが開発されている。

この水素検出器に、ガス接触燃焼式ガスセンサを用いることが考えられている。このガス接触燃焼式ガスセンサは、触媒が付着されている検出素子と触媒が付着されていない温度補償素子とを備えて構成されており、被検知ガス(水素検出

器の場合は水素) が触媒に接触した際に燃焼する熱を利用して検出素子と温度補償素子との電気抵抗の差異から前記被検知ガスのガス濃度を検出するものである。

#### 【0004】

このようなカソード側の排出系には、耐熱性を備えた有機シリコンのパッキンやホースが使用されているため、接触燃焼式ガスセンサの測定雰囲気中にパッキンやホースから析出、揮散するガス状のシリコン化合物が微量存在する。このようなシリコン化合物は、検出素子を構成する触媒の性能を劣化させる（いわゆる、被毒）ため、可燃性ガスに対する検出感度が時間とともに低下し、測定精度が低下するという問題がある。

このような問題に対処するため、特許文献3に見られるように半導体ガスセンサ、つまり被検知ガスの吸着による導電度の変化を検出するセンサにあっては、センサに被毒作用を及ぼすジメチルシロキサンを含有する環境にセンサを収容して空焼き(エージング)することにより、センサ相互間での感度などの特性のバラツキを少なくすることが提案されている。

【特許文献1】 特公平6-52662号公報

【特許文献2】 特開平6-223850号公報

【特許文献3】 特開昭56-168542号公報

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、被検知ガス（水素検出器の場合は水素）が触媒に接触した際に燃焼する熱を利用して検出素子と温度補償素子との電気抵抗の差異からガス濃度を検出する接触燃焼式ガスセンサに対しては、何ら被毒対策が施されていなかった。

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、シリコン蒸気の存在下で長期間、所期の感度を維持することができる接触燃焼式ガスセンサを提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

このような課題を解消するために請求項1の発明は、ジュール発熱を発生するヒータに、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部を固着したガス検知素子をケースに収容した接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記感応部が前記酸化触媒を30wt%以上含有している。

これによれば、被毒対策のためのエージングによる感度低下を防止し、また測定期間中における初期感度や、経年感度の変化を防止することができる。

請求項2の発明は、前記感応部が、前記酸化触媒粉末と前記絶縁粉末とを溶液で混練したものを固着させて形成されている。これによれば、酸化触媒粉末と絶縁粉末とを同時にヒータに付着させることができ、製造工程の簡素化を図ることができる。

請求項3の発明は、前記感応部が、前記絶縁粉末の泥状体を固着させて固形物を形成し、前記絶縁粉末の固形物に前記酸化 請求項4の発明は、前記酸化触媒が、表面側が高い濃度となるように形成されている。

請求項3、4の発明によれば、高価な酸化触媒の使用量を削減しつつ、所定の感度を得ることができる。

請求項6の発明は、シリコン蒸気により感度低下を収束させるエージング処理が施されている。

これによれば、使用環境中のシリコン蒸気による感度変化を可及的に防止することができる。

請求項7の発明は、前記エージング処理が、ガス検知素子を構成するヒータに通電して発熱させることにより行われている。

これによれば、エージング処理装置に加熱源が不要となり、かつ効率よくガス検知素子を所定温度に加熱することができる。

請求項8の発明は、前記シリコン蒸気の濃度が、測定に使用される環境でのシリコンの濃度より高く設定されている。

これによれば、より確実に感度の経時変化を防止することができる。

請求項10の発明は、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されてシリコン蒸気と水素を含む環境中の水素を検出するものである。

これによれば、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路にパッキンやチュ

ープから発生したシリコンの蒸気が存在しても、水素等の可燃性ガスを感度に変化を招くことなく検出することができる。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の態様】

そこで以下に本発明の詳細を図示した実施例に基づいて説明する。

図1 (イ) (ロ)は、それぞれ本発明の接触燃焼式ガスセンサを構成するガス検知素子1の一実施例を示すものであって、耐熱性、耐食性を有する抵抗線をコイル状に整形したヒータ2をリード部を兼ねるステータ3、4に張設し、ヒータ2の外周に、所定組成の酸化触媒粉末と絶縁粉末とを水等の液で泥状に混練した泥状物を滴下して球状に付着させ、自然乾燥により固化させた後に焼結して感応部5を作り付けて構成されている。

なお、図中符号6は、ステータ3、4を固定するとともに、後述するケースを嵌着固定する基台を示す。

#### 【0008】

酸化触媒粉末、及び絶縁粉末は、粉碎等の行程を経て微粉末状に加工されたPt、Pd、PtO、PdOから選ばれた1種、または複数種が用いられ、酸化触媒粉末が30wt%以上、好ましくは40wt%以上となるようにアルミナ、酸化珪素などの耐熱性絶縁粉末に混練されている。

#### 【0009】

このように構成したガス検知素子1を、酸化触媒に対して被毒作用を有する物質、例えばシリコンを実際の測定環境よりも高い濃度で蒸気として10ppm以上含む雰囲気中に収容し、ステータ3、4に通電してヒータ2のジュール熱により感応部5を180℃～500℃程度に加熱してエージングを所定時間、例えば2時間程度実行する。

なお、エージングの進行速度は、感応部5の温度にも大きく依存するので、感応部5の温度を高め設定すると、エージング時間を短縮することができる。

#### 【0010】

これにより環境中のシリコンの蒸気が感応部5の酸化触媒と反応し、二酸化珪素となって感応部5の表面に固着していく。所定時間が経過した段階で、ステ



ー 3、4 への通電を停止してエージング環境から取り出す。

### 【0011】

ガス検知素子 1 の感応部 5 の酸化触媒粉末の濃度と、前記エージング処理による可燃性ガスに対する感度を調査するため、表 1 に示したように感応部 5 の酸化触媒粉末の含有量を変えた試料を作成し、これをシリコン蒸気としてヘキサメチルジシロキサンを 2000 ppm が存在する雰囲気中で 20 時間エージングした。

### 【0012】

【表 1】

記 号	絶縁粉末	触媒粉末		触媒量合計 (wt%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Pd (wt%)	Pt (wt%)	
●	92	7	1	8
■	82	13	5	18
○	67	22	11	33
□	45	45	10	55
△	0	80	20	100

### 【0013】

図 2 は、上述の工程で製作したガス検知素子の初期の指示値を所定値に調整した後、シリコン蒸気を含む環境での感度変化を示すものであって、グループ A は、感応部 5 の酸化触媒粉末の濃度が 30 wt% 以上、好ましくは 40 wt% 以上含むガス検知素子の特性を、またグループ B は、感応部 5 の酸化触媒粉末が 30 wt% 以下のガス検知素子の特性を示すもので、図 2 から明らかなように、酸化触媒粉末の濃度が 30 wt% 以上、好ましくは 40 wt% 以上含むガス検知素子は、グループ A の曲線からも明らかなように感度の低下が極めて小さかった。これに対して感応部 5 の酸化触媒粉末が 30 wt% 以下のガス検知素子は、図 2 の B グループに示したように初期段階で急激に感度が低下するばかりでなく、時間の経過によっても感度が低下した。

## 【0014】

一方、上記の表1に示したガス検知素子を上述のエージング処理することなく、ガス検知素子の初期の指示値を所定値に調整した後、シリコン蒸気を含む環境で感度変化を調査したところ、図3に示すような結果となった。

すなわち、図3におけるグループAは、感応部5の酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子の特性を、またグループBは、感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子の特性を示すもので、図3からも明らかなように、酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子は、グループAの曲線からも明らかなように感度の低下が極めて小さかった。これに対して感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子は、図3のBグループに示したように初期段階で急激に感度が低下するばかりでなく、時間の経過によっても感度が低下した。

## 【0015】

このことから、感応部5の酸化触媒粉末の濃度を、30wt%以上、好ましくは40wt%以上とするのが、シリコン蒸気の下でのエージング処理の有無に関わりなく、シリコン蒸気による初期感度の低下を防止しつつ、しかも長時間にわたって高く、かつ安定した感度を維持できることが判明した。

## 【0016】

図4は、ガス検知素子の実施例を示すものであって、前述の実施例において説明した感応部5の表面に、さらに酸化触媒粉末だけからなる泥状物を塗布して触媒層7を形成し、これを焼結して構成されている。

## 【0017】

このように構成したガス検知素子を前述と同様の環境に収容してステータス3、4に通電してヒータ2のジュール熱により感応部5を180℃～500℃程度に加熱してエージングを実行する。

## 【0018】

この実施例によれば、酸化触媒粉末が耐熱性絶縁物質よりも粒度が小さく、かつ酸化触媒粉末にシリコンが付着するため、表面近傍が、比較的分子量の大き

なシリコンに対してフィルタとして機能し、測定環境のシリコンが感応部 5 に侵入するのを防止して感度低下をより確実に抑制することができる。

#### 【0019】

なお、上述の実施例においてはガス検知素子 1 をエージングするようにしているが、ケースに収容されて接触燃焼式ガスセンサに組み上げた状態でエージングを実行しても同様の作用を奏する。

#### 【0020】

なお、上述の実施例においては、感応部 5 は、ヒータ 2 に酸化触媒粉末と絶縁粉末との混合泥状物を滴下して固形物を形成することにより構成されているが、ヒータ 2 に絶縁粉末の泥状物だけを滴下して固形物を形成し、これを焼結した後、酸化触媒粉末の泥状物を滴下するというように、2 回に分けて固形物を形成してから焼結しても同様の作用を奏する。

これによれば、被検ガスが接触する表面近傍に選択的に酸化触媒粉末を高濃度で含浸させることができるため、コスト削減を図るとともに、感応領域の酸化触媒の濃度を高くしてシリコン蒸気による感度変動を可及的に小さくすることができる。

#### 【0021】

ところで、上述したヒータ内蔵型ガスセンサは、図 5 に示した燃料電池システムの排気管路の可燃ガス、例えば水素の検出に特に有効である。

燃料電池 10 は、例えば、固体高分子電解膜などの電解質をアノード側電極とカソード側電極で挟持した電解質電極構造体を、更に一對のセパレータで挟持してなる図示しない燃料電池セルを多数組積層して構成されている。アノード側電極に入口側通路 11 から供給された水素などの燃料ガスは、触媒電極上で水素がイオン化され、適度に加湿された固体高分子電解質膜を介してカソード側電極へと移動する、その間に生じた電子が外部回路に取り出され、直流の電気エネルギーとして利用される。カソード側電極には、例えば、酸素などの酸化剤ガスあるいは空気が入口側通路 12 を介して供給されているために、このカソード側電極において、水素イオン、電子及び酸素が反応して水が生成される。そして、アノード側、カソード側共に出口側通路 13、14 から反応済みのいわゆるオフガスが

系外に排出される。

ここで、カソード側の出口側通路 14 には、本発明の被毒対策が施された接触燃焼式ガスセンサ 15 が取り付けられ、カソード側の出口側通路 14 から水素ガスが排出されていないことを監視装置 16 で確認できるようになっている。

#### 【0022】

この実施例によれば、他のガス流路に比較して高温状態となるカソード側の出口側通路 14 に有機シリコンのパッキンやホースが使用されていても、感度に経時変化を来すことなく、水素ガスを検出することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 図（イ）、（ロ）は、それぞれ本発明の接触燃焼式センサを構成するガス検知素子の一実施例を示す斜視図と断面図である。

【図 2】 感応部に含有させる酸化触媒粉末の濃度を変えて製作したガス検知素子を、被毒物質を高濃度で含む雰囲気中でエージング処理を行った後の、被毒物質を含む環境での感度の時間変化を示す線図である。

【図 3】 感応部に含有させる酸化触媒粉末の濃度を変えて製作したガス検知素子を、被毒物質を含む環境での感度の時間変化を示す線図である。

【図 4】 本発明の接触燃焼式センサを構成するガス検知素子の他の実施例を示す断面図である。

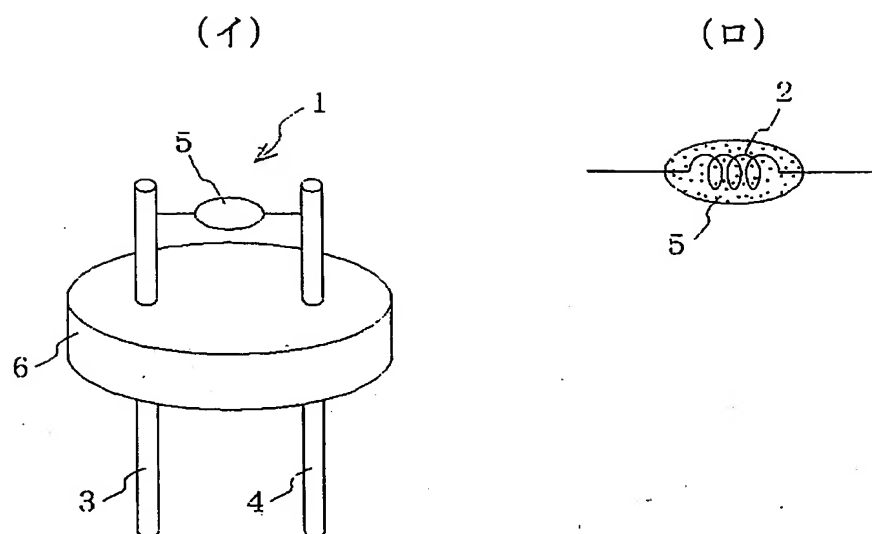
【図 5】 本発明の接触燃焼式ガスセンサの適用例である燃料電池システムの概略的説明図である。

#### 【符号の説明】

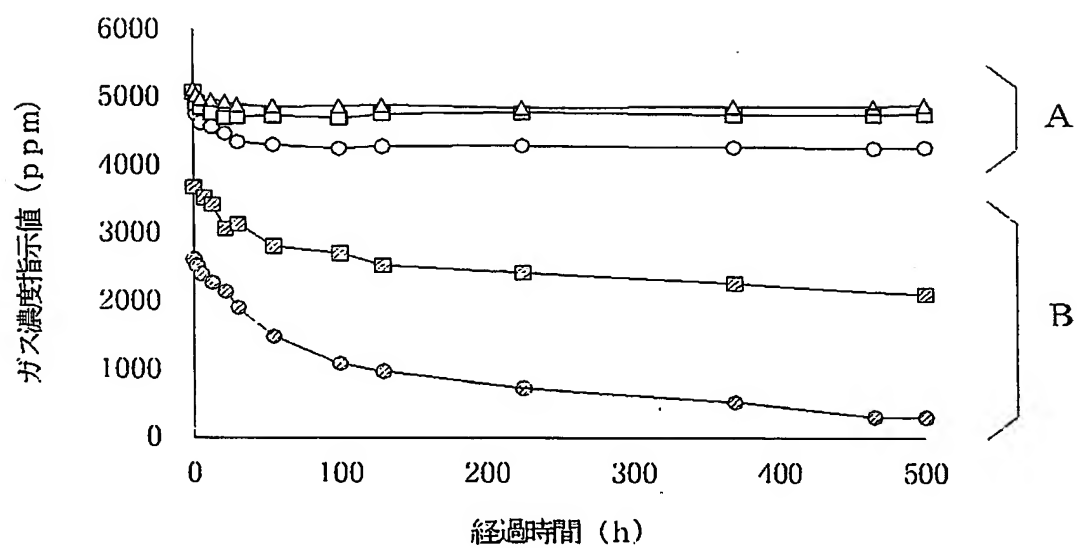
1	ガス検知素子	2	ヒータ	3、4	ステー	5	感応部	6	
基台	7	触媒層	10	燃料電池	11、12	入口側通路	13、		
14	出口側通路	15	水素センサとしての接触燃焼式ガスセンサ	16					
									監視装置

【書類名】 図面

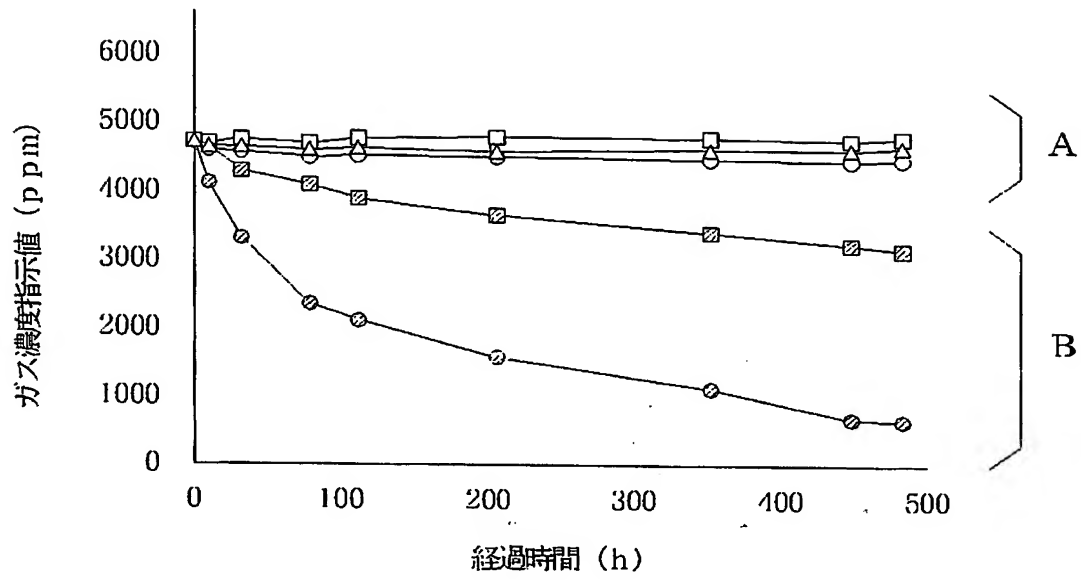
【図1】



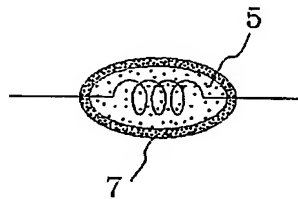
【図2】



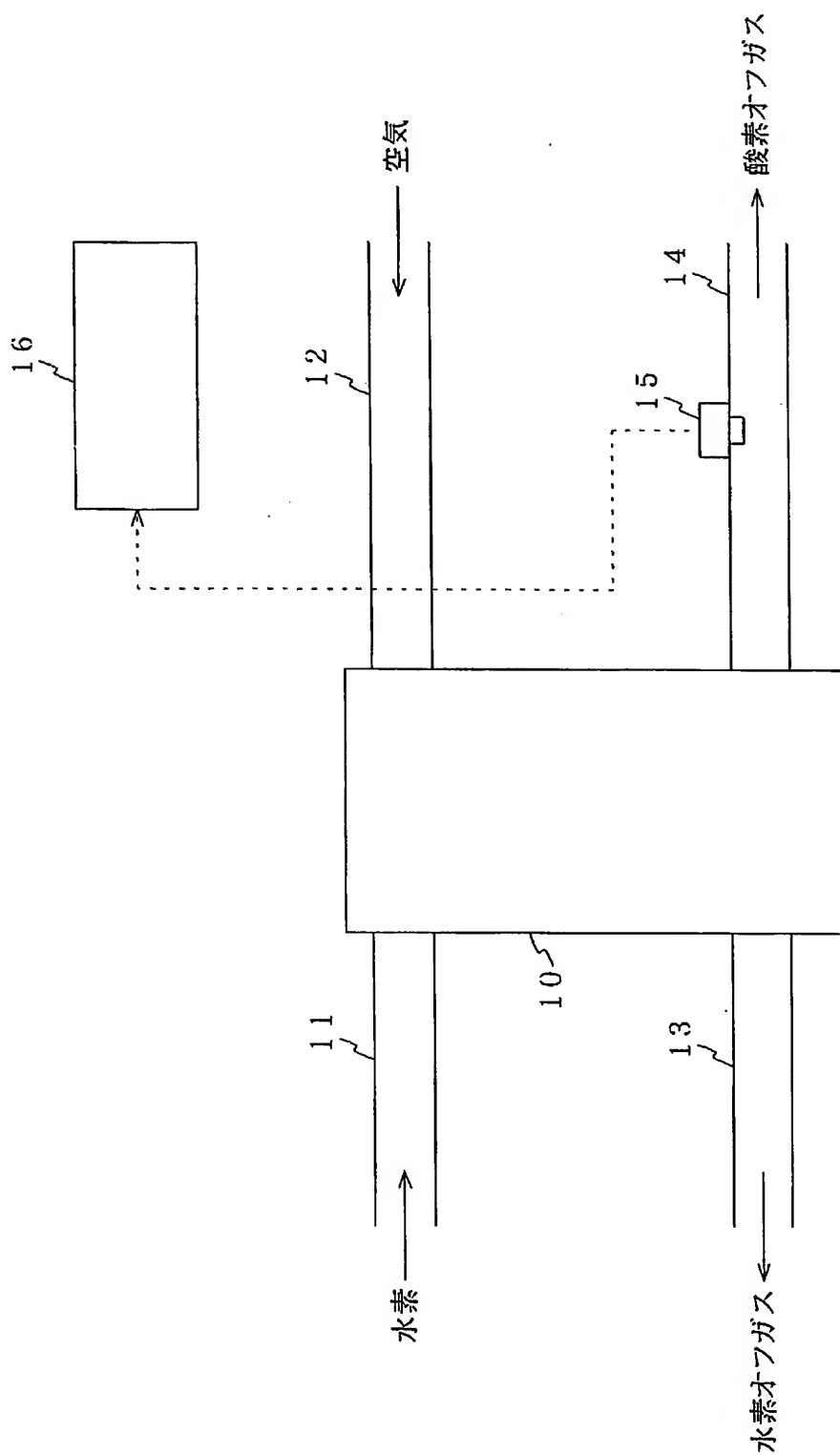
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコーン蒸気の下で長期間、所期の感度を維持することができる接触燃焼式ガスセンサを提供すること。

【解決手段】 ガス検知素子 1 の感応部 5 が酸化触媒を 3 0 w t % 以上含有し、被毒物質を含む環境でエージングされている。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 1 6 8 0 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 5 0 4 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区小豆沢 2 丁目 7 番 6 号

氏 名

理研計器株式会社